

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭52-92610

⑪Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和52年(1977)8月4日  
G 03 G 13/26 118 A 42 7265-27 発明の数 1  
B 41 M 1/42 116 D 6 7265-23 審査請求 未請求  
103 K 1 6773-27

(全 12 頁)

⑭静電印刷マスター

⑮特 願 昭51-7742  
⑯出 願 昭51(1976)1月26日  
⑰発 明 者 小林肇  
三鷹市井の頭2-23-14  
同 矢野泰弘

東京都目黒区八雲2-22-17  
⑱発 明 者 遠藤一郎  
横浜市旭区二俣川1-69-2-905  
⑲出 願 人 キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3-30-2  
⑳代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1 発明の名称

静電印刷マスター

2 特許請求の範囲

静電荷を保持するに十分な電気抵抗を有する絶縁性媒体および有価銀塩を含む熱現像性の感光層を有する感光材料に対して、密着反射による副像露光および熱現像処理を含む画像形成により形成される画像を有することを特徴とする静電印刷マスター。

3 発明の詳細な説明

本発明は静電印刷用マスターに関する。従来からの印刷方法としては、非常に多くの方法が利用されている。その中で静電印刷は特異な印刷分野を成している。通常の印刷技術は、印刷マスター表面に形成されている凹凸面、或いは、溶剤類和

性の差に従つて、インキを印刷マスター面に選択的に附着させて、これに紙を圧着させることに基いている。これに対し、静電印刷では、機械的(または物理的)にインキを印刷マスターに附着させるのとは異なり、静電的インキ(トナー)を用(3)新させて、これを紙に転用することに基いている。また印刷特性については、通常の印刷方法ではインキが印刷マスターに比較的安定した状態で附着しているために、高速度、多数枚印刷が可能であるが、他方において、インキによる必要部位以外への汚染が指摘される。これに対して、静電印刷では、トナーの静電的附着ということから、トナーの附着状態の安定性が十分でなく、能な印刷条件が必要とされる。高速度印刷には十分な性能を備えていないが、所願、インキを使用しないことから汚染の問題は殆んど生じない。このように従来

技術から見た静電印刷は、クリーン印刷としてその利用が期待されている。にもかかわらず、今日までその利用が十分図られていない。その理由は、鮮明な印刷物を提供することについて、あるいは、多数枚の印刷物を提供することについて通常の印刷方法に及ばないためであると云える。例えば、従来の静電印刷マスターの主なもの、導電性支持体上に、絶縁性画像を形成した構成、または、絶縁性支持体上に導電性画像を形成した構成にあり、これらの画像は絶縁性又は導電性ラックを画像状に支持体上附着させるか、あるいは、感光性ラッカーを支持体上に塗布し、次いでこれに画像露光した後、未露光部または露光部を選択的にエッチング除去すること等によつて形成される。このような構成にある静電印刷マスターは、最も普通の静電印刷プロセス（例えば、画像部が絶縁

は困難であり、従つてこのような画像の印刷は非常に難しいと云える。

而して、本発明は上記したような従来の静電印刷マスターの欠点を解決する、新規な静電印刷マスターを提供することを主たる目的とする。

本発明は静電荷を保持するに十分な電気抵抗を有する絶縁性媒体および有機銀塩を含む熱現像性の感光層を有する感光材料に対して、密着反射による画像露光および熱現像処理を含む画像形成によつて形成される画像を有することを特徴とする静電印刷マスターである。

本発明による熱現像性感光材料によつて形成される静電印刷マスターの所刻の特性は、画像を形成する銀像が絶縁性媒体中に担持されていることおよび銀像自体の高解像性、連続階調性等に基いている。即ち、形成される静電印刷マスターにおい

性であるマスターでは、画像部に選択的に電荷を保持させて静電像を形成するための帯電処理、帯電荷と反対極性に帯電されたトナーによる現像処理及びトナー画像を転写紙に転写するための転写処理の各処理のリサイクルプロセス）において、印刷の鮮明度及び静電印刷マスターの耐久性について多くの改善される点が指摘される。例えば、従来の静電印刷マスターは上述したように、凹凸によつて画像が形成されており、印刷プロセスにおける機械的摩擦によつてこの凹凸面が損傷を受けて、帯電ムラを生ずることから、マスターの耐久性に乏しいことである。また、このような凹凸によつて、高解像性を認めることは非常に困難であり、ために十分な解像性のある印刷もまた技術的に難しいものである。さらに凹凸による画像では、中間調あるいは階調性のある画像とすること

では、銀像は絶縁性媒体中に担持されていることから、最も通常の構成において、マスターの画像は凹凸性によつて構成されているものではなく、従つて、機械的摩擦によつて画像が損傷を受けることが殆んどなく、耐久性に優れたマスターを提供することができる。また、銀像は微細金属銀粒子の集合によつて形成されており、その解像力は微細粒子レベルに設定されることから、解像性は非常に優れている。さらに、銀像では金属銀の微細粒子の濃度によつて、その濃度を任意の連続階調に従つて変えることができ、連続階調性画像を容易に再現できる。このような優れた特徴は、静電印刷プロセスにおいて銀像の光学的な高解像性および連続階調性がそのまま高解像性且つ連続階調性静電像の形成に寄与し、全ゆる点で、普通の銀塩写真に近い面質を備えた印刷を与えること

によつて電照される。銀像が静電印刷マスターとしての性能を備えていること並びに、その高解像性および優れた連続階調再現性が殆んど損われることなく静電印刷に寄与することにおいて、本発明の顕著な特長がある。

また、本発明による静電印刷マスターでは、画像露光後加熱現像によつて銀像を形成することができることから、原画から静電印刷マスターの形成及び静電印刷プロセスまで連続的に即時性をもつて実施することができる。また、特に本発明においては、画像露光は密着反射により行われるものであり、静電印刷マスターに形成される画像は原画像に対して逆像になつてゐることから、静電印刷マスターに形成される静電像をトナー現像に可視化される像を転写紙等の転写材に転写して得られる像および静電像マスターに形成される静電像

を転写材に転写し、転写された静電像をトナー現像して得られる像は原画像と同じ正像の関係にあり、静電印刷プロセスに、直ちに供されるものである。

また、密着反射による画像露光においては、實質的に露光光学系を必要とせず、且つ、条件の設定により高解像性の画像が容易に形成されるものであり、本発明による静電印刷マスターを一層有効なものにさせる。

本発明による静電印刷マスター形成用熱現像性感光材料の最も代表的な構成は第1図に示すものであり、熱現像性感光材料1は感光層5と支持体2から構成される。感光層は熱現像性であり、有機銀塩及び絶縁性媒体を主に構成される。

有機銀塩は、銀像を形成させるための金属銀の供給に寄与する主な化合物であり、その代表的な化

合物は次に挙げられる。

#### (1)有機銀の銀塩

##### (a)脂肪族銀塩

酢酸銀、プロピオン酸銀、酪酸銀、古草酸銀、カプロン酸銀、エナント酸銀、カプリン酸銀、ペラルゴン酸銀、カブリン酸銀、ウンデシル酸銀、ラウリン酸銀、トリデシル酸銀、シリスチン酸銀、ペンタデシン酸銀、パルミチン酸銀、ヘプタデシル酸銀、ステアリン酸銀、ノナデカン酸銀、アラキン酸銀、ペヘン酸銀、リグノセリン酸銀、セロチン酸銀、ヘプタコ酸銀、モンタン酸銀、メリシン酸銀、ラタセル酸銀、アクリル酸銀、クロトン酸銀、5-ヘキセン酸銀、2-オクタエン酸銀、オレイン酸銀、4-テトラデセン酸銀、13-ドコセン酸銀、ステアロール酸銀、ペヘノール酸銀、9-ウンデシン酸銀等を例とする脂肪族銀塩。

##### (b)その他の有機銀塩

アラキツド酸銀、ヒドロキシステアリン酸銀、安息香酸銀、4-ローオクタデシルオキシジフェニル-4-カルボン酸銀、X-アミノ安息香酸銀、P-ニトロ安息香酸銀、P-フェニル安息香酸銀、アセトアミド安息香酸銀、フタル酸銀、サリチル酸銀、シユウ酸銀、ピコリン酸銀、キノリン酸銀、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ジチオジプロピオン酸銀、 $\beta$ 、 $\beta$ -ジチオジプロピオン酸銀、チオ安息香酸銀、P-トルエンスルホン酸銀、D-デシルベンゼンスルホン酸銀、タウリン酸銀、P-トルエンスルフィン酸銀、P-アセトアミノベンゼンスルフィン酸銀、ジエチルジチオカルバミン酸銀

##### (2)メルカプトル化合物

2-メルカプトベンゾキサゾール銀  
2-メルカプトベンゾイミダゾール銀

## 3-メルカプトベンゾチアゾール類

## (3) イミノ化合物

1, 2, 4-トリアゾール類、ベンゾイミダゾール類、ベンゾトリアゾール類、3-ニトロベンゾイミダゾール類、3-ニトロベンゾトリアゾール類、8-スルホベンゾイミダゾール類

## (4) 銀錯塩を形成するもの

ジ-8-オキシキノリン類、フタラジノン類、等である。

還元剤は露光によつて形成される潜像を可視化するために用いられる。還元剤として代表的なものは下記に示される。

ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、プロモヒドロキノン、カテコール、ピロガロール、メチルヒドロキシナフタレン、アミノフェノール、2,2'-メチレンビス(

して5モル以下好ましくは1モル以下で特に1モル乃至 $10^{-3}$ モルが望ましいものである。

感光層は有機銀塩および感光性媒体を主成分として形成される。還元剤は感光層に含ませてもよいし、還元剤を含む層、即ち還元剤層として感光層に積層させてもよい。還元剤層は還元剤単独で形成されてもよいし、媒体と共に層を形成してもよい。還元剤層は感光層と一体的に積層されていてもよいし、熱現像処理の際、又はその前に感光層に積層され、必要であれば熱現像後除去されてもよい。また他の実施態様においては、還元剤は熱現像処理の際又はその前に感光層面に付与され、必要により、熱現像後除去されてもよい。この場合、還元剤が固体ならば、普通には適当な溶剤に溶かされた溶液として用いられる。還元剤を還元剤層として感光層に積層することにおいて、表面

6-ヒ-ブチル-6-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-ヒ-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-ビス(6-ヒ-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-ヒ-3-メチルフェノール)、2,6-ジ-ヒ-ブチル-2'-クレゾール、2,2'-メチレンビス(6-ヒ-ブチル-6-ヒ-ブチルフェノール)、フェニジン、メトール、2,2'-ヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタン、2,2'-メチレンビス(6-ヒ-ブチル-2'-クレゾール)及び、これ等の混合物等である。

本発明に於いて使用される還元剤の量は所望される熱現像性感光材料の特性に応じて適宜決められるものであるが、一般には有機銀塩1モルに対

に形成された静電潜像を現像する場合には、還元剤層の形成に用いる媒体は絶縁性媒体であることが必要である。

このように、本発明による熱現像性感光材料は種々の構成をとり得るものであるが、実施の態様においては更に他の個別的な構成が適宜採用されてよい。例えば、還元剤は一層又は二層以上の構成の感光層に含有されると同時に還元剤層若しくは還元剤液として付与してもよい。有機銀塩および還元剤は、各々2種類以上の組合せて用いてもよい。また、増感色素、調色剤、耐光剤および現像促進剤などの添加剤は熱現像性感光材料の特性を向上させるために適宜採用されるものである。これらは各々有機銀塩1モルに対して、普通には、 $1 \sim 10^{-3}$ モルの範囲で加えられる。添加剤は、最も普通には、感光層、還元剤層若しくは還元剤液

またはこれら全部に添加される。

有機銀塩はそのままで、殆んど光に対して安定であり、露光により潜像を作るためには、有機銀塩を感光化させるための適当な前処理、あるいは添加物が必要とされる。前処理として代表的なものは、加熱処理である。この加熱は通常50～150℃で加熱時間は熱現像性感光材料の種類にもよるが、通常、0.1～3.0秒時には10秒以下に設定するようにするのがよい。また、添加物としては、その代表的なものとしてのハロゲン化合物が挙げられる。

#### (1) 無機ハロゲン化合物

無機ハロゲン化合物としては一般式  $MX_n$  で表わされるものが好適なものである。式中  $M$  はハロゲン ( $Br, I$ ) を示し  $n$  が2以上の場合には  $X$  は同種のハロゲンでも異なるハロゲン

レン、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、ヨードホルム、ブロモホルム、等である。

これ等のハロゲン化合物は単独若しくは二種以上併用して使用してもよい。ハロゲン化合物の添加量は通常有機銀塩1モルに対して1モル以下、好ましくは  $10^{-3}$  モル以下であり、最速には  $10^{-5}$  モル乃至  $10^{-2}$  モルの範囲が望ましいものである。

ハロゲン化合物は感光層に含有されて使用される他、還元剤層に含有されて使用されてもよい。また、特別な場合には、感光層と還元剤層との両者に含有されてもよく、更には、ハロゲン化合物は、ハロゲン化剤からなる又は含んでなるハロゲン化合物層として感光層に積層した構成で採用されてよい。例えば、還元剤層がある場合には、感光層—ハロゲン化合物層—還元剤層、ハロゲン化合物層—感光層

でもよい。 $M$  は水素、アンモニウム、金属（例えばカリウム、ナトリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、タリウム、ルビジウム、銅、ニッケル、マグネシウム、亜鉛、鉛、白金、パラジウム、ビスマス、タリウム、ルテニウム、ガリウム、インジウム、ロジウム、ペリリウム、コバルト、水銀、バリウム、銀、セシウム、ランタン、イリジウム、アルミニウムなど）を示し、 $n$  は水素およびアンモニウムの場合は1であり、 $M$  が金属の場合はその原子価を示す。また、 $X$  が異なるハロゲンの場合の最も代表的な例として銀の場合を挙げれば、塩化臭化銀、塩臭化銀、臭化化銀および塩臭化銀である。

#### (2) 有機ハロゲン化合物

四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエタ

—還元剤層、還元剤層—感光層—ハロゲン化合物層、還元剤層—ハロゲン化合物層—感光層といった構成などである。

絶縁性媒体としては、ゼラチン、ポリビニルブタール、ポリ酢酸ビニル、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、セルロースアセテートブタレート、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、メチルセルロース、ベンジルセルロース、ポリビニルアセタール、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルホルマール、ポリビニルメチルエーテル、ステレン—ブタジエン共重合体、ポリメチルメタクリレート、等が挙げられ、必要に応じてこれ等化合物を2種以上混合使用してもよいものである。絶縁性

銀体の含有量は、通常、有機銀塩 1 重量部に対して 0.02 ~ 2.0 重量部、特に、0.1 ~ 5 重量部に設定させるのがよい。

また、熱現像性感光材料を形成するに必要に応じて、可塑剤が添加されてもよい。

可塑剤としては例えば、ジオクチルフタレート、トリタリシルフオスフェート、塩化ジフェニル、メチルナフタレン、エーターフェニル、ジフェニル等が挙げられる。

また、有機銀塩を絶縁性媒体に分散させるための溶剤としては、塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エタン、1,1,2-三塩化エタン、三塩化エチレン、四塩化エタン、四塩化炭素、1,2-塩化プロペン、1,1,1-三塩化エタン、四塩化エチレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、セロソルブアセアート、トルエン、キシレン、アセトン、

電印刷用のマスターとして適当な柔軟性のある金属シート、紙あるいは他の導電性の材料でドラムに巻きつけられるように工夫したものがよい。

熱現像性感光材料を作る場合には、一般的に支持体に感光剤等を塗膜形成することによつて行なわれるが、塗膜方法は合成樹脂から薄膜を作成する公知の技術を用いることができる。例えば、エマルジョン溶液から回転塗布法、ワイヤーベール塗布法、流しめり塗布法、エアナイフ塗布法により、被膜の厚さを目的に応じて、数  $\mu$  ~ 数 10  $\mu$  に調節することができる。

熱現像性感光材料を用いて熱電印刷マスターを形成するための基本的な工程は、前述したような感光剤液等の材料に調する処理を除いて、露光露光と熱現像処理である。露光露光によつて感光剤には潜像が形成され、熱現像処理によつて潜像は

メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアミド、N-メチルピロリドン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールおよびブチルアルコールなどのアルコール類、水などが挙げられる。

更に支持体としてはアルミ、銅、亜鉛、銀などの金属板あるいは金属ラミネート紙、溶剤が内部に浸入しないように処理した紙、さらに導電性ポリマーを処理した紙、界面活性剤を混入した合成樹脂フィルム、蒸着法により表面に金属または金属化合物または金属ハロゲン化合物を蒸着させたガラス又は紙、合成樹脂、酢酸セルロースフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム等のフィルム等を用いることができる。また、絶縁性のガラス、紙、合成樹脂等も用いてもよい。特に静

可複化される。露光と熱現像処理は同時的に行なわれてもよい。

このようにして形成された銀像を有する部材を熱電印刷マスターとして用いるためには、感光剤に形成される非銀像部の電気抵抗（比抵抗）は銀像部よりも 2 桁以上、特に 3 桁以上大きくなるようにすることが好適である。なお、非銀像部の比抵抗は  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以上、特に  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  以上、更に最善には  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上に、また銀像部の比抵抗は  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下、特に  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下になるように設定することが好適である。

熱現像性感光材料は通常支持体上に感光剤等を附設して形成される。このとき支持体上に形成される層全体の厚さは通常、1 ~ 50  $\mu$ 、特に 2 ~ 30  $\mu$  に設定されるのが好適である。

熱電印刷マスターを形成するための最も一般的に

実態は第2図および第3図に示される。画像部8と非画像部9とを有する原図10の原図面に熱現像性感光材料の感光層側を接面される。図面においては第1図の構成の熱現像性感光材料の場合が示されているが、原図面に接する面は、熱現像性感光材料の構成により、還元剤層であつてもよく、ハロゲン化合物層であつてもよい。原図と熱現像性感光材料を密着させた状態において、第2図に示されるように、支持体11側から光照射12がされて画像露光が行なわれる。照射された光の内熱現像性感光材料を透過した光は原図の画像部8においては画像部により吸収され、反射される量は非常に少く、他方、非画像部9においては非画像部面で反射される量が非常に多い。このために、原図の画像部に対応する感光層の部分では原図面からの反射光は少く、原図の非画像部に対応する感光

層は熱現像性感光材料に含まれる増感色素の種類もしくはその量の調整、熱現像条件の調整などである。また、構造的には、熱現像性感光材料の支持体の片面、好ましくは、感光層側の支持体の面に反射層を介在させて、原図面からの反射光を反射層との間で多重反射させるようにすることも有効である。このための反射層はハーフミラーの作用をなすような材料及び製法で形成される。例えば、金属の蒸着層は反射層として有効である。

このようにして形成された静電印刷マスターを用いて最も一般的な静電印刷プロセスを実施する態様は第4図〜第8図に示される。なお、第4図以降においては、静電印刷マスターとして第1図に示される熱現像性感光材料から形成されたものを挙げて説明されている。

第4図に示される様に画像部8を担持した静電印

刷の部分では原図面からの反射光を多量に受ける。

このことによつて生ずる、感光層における露光量の相対的な差によつて、原図の非画像部9に対応する感光層の部分において潜像7が形成される。

露光光は可視光線の他、赤外線、紫外線などの輻射線が適宜採用されてよい。このようにして形成された潜像は熱現像され、第3図に示されるように、

画像部8と非画像部9とからなる静電印刷マスターが形成される。画像露光において、露光を効果的にすべく、用いる熱現像性感光材料の抱えられる光に対する透過率が15%以上、特に30%以上のものが好適である。また、このために、

支持体としては、特に樹脂フィルムが好適である。密着反射にする画像露光にとり、よりコントラストの高い画像を形成するために、必要に応じてさらに他の工夫が施されてよい。例えば、熱

印刷マスターを、例えば食のコロナ電極10下を通過せしめると、静電印刷マスター上の非画像部9の表面領域に負電荷13を生ぜしめることができる。この場合、食のコロナ電極に代えて、正のコロナ電極あるいは交流コロナ電極も用いてもよい。この結果非画像部に選択的に静電荷による潜像が形成される。この静電荷の像は第5図に示されるようにカスケード現象、磁気ブランチ現象、液体现象、マグネドライ現象、水現象などの通常用いられている方法によつてトナー造粒がなされる。もしトナー粒子15が電気的に導体であるときには粒子が特別に電荷を与えられていない場合、または静電荷の像の電荷と逆の電荷をもっている場合には、その粒子は電荷を付与された部分に付着する。他方に於て、もしその粒子が像と同一の電荷を電気的に付与せられているならば、その粒子は

非電荷の部分に付着する。次に第6図に示されるように、転写部材13をトナー画像表面に接触されて、例えば、転写部材の背面からトナーと反対極性のコロナ電極14を用いてトナー画像を転写部材に転写させることができる。転写されたトナー画像は従来公知の技術によつて定着することができる。通常加熱定着、溶剤定着などが用いられ、液体現像法では乾着するだけでよい。また、圧力定着方法が採用されてもよい。次に残存トナー画像を除去するためにブラシ、フアーブラシ、布、プレート等クリーニング手段を用いて静電印刷マスター表面を第7図に示すようにきれいにする。

静電印刷プロセスは、上記の帯電—現像—転写—クリーニングのプロセス又は静電潜像の持続性を利用して、現像—転写—クリーニングのプロセスのリサイクルによつてなされる。なお、クリー

本発明による静電印刷マスターの構成において支持体は必要に応じて省略されてもよい。この場合には、静電印刷プロセスに適用するに際し、マスターを導電性基板の上にセットするか、帯電方法について両面同時帯電（例えばマスターの両面に相互に逆極性のコロナ放電を適用する）を採用してもよい。

静電印刷プロセスとしては、第4図～第7図に説明した他、他の静電印刷プロセスが本発明による静電印刷マスターに適用されてよいことは云うまでもない。このために、本発明の熱現像性感光材料の構成として、支持体は絶縁性であつてもよく、また、表面または裏面に絶縁層を附設した構成であつてもよい。例えば、第8図は静電印刷マスターの支持体が絶縁性である場合の実施型であり、静電印刷マスターはコロナ電極15と17によつ

て帯電は必要に応じて省かれてもよい。また特別な場合として、初めのステップで静電印刷マスター上に十分な量のトナーを有する画像を形成し、このトナー画像を数回若しくはそれ以上にわたつて、異なる転写部材に転写することもできる。

電子写真画像を得る操作は、従来技術が適用される。例えば、静電荷を与える手段として、+6 kVにしたコロナ放電装置下を帯電通過させることにより、正電荷を与えることができ、その電位は、0～1500 Vに達する。

コロナ放電の極性は、正あるいは負の直流コロナまたは交流コロナを用いる。あるいは電極を感光体に直接接触させることによつても静電荷を与えることもできる。静電荷による電位は、静電印刷マスターの絶縁破壊あるいはスパークを生じない程度以下に設定される。

ダブルコロナ帯電がなされる。二つのコロナ電極は相互に逆極性に設置される。帯電によつて、非画像部8では、静電印刷マスターの両表面に逆極性の静電荷が附与される。他方、画像部9では画像が静電的に導通状態にある為、コロナ電極15で附与された静電荷は、画像部を通じて、支持体界面に達して帯電される。その結果、非画像部と画像部との厚さの相違による静電容量の大きさの差によつて、画像部では、非画像部に較べてより多くの静電荷が支持体を挟んで保持される。この様にして画像部に対応する支持体面18には高い電荷密度に静電荷が保持され、非画像部に対応する支持体面19では低い電荷密度に静電荷が保持されて、静電像を形成する。一方、静電印刷マスターの表面では非画像部8にのみ静電荷が保持されており、これによつて静電像が形成される。



この静電像は支持体面に形成されている静電像とは、静電コントラストについて、ポジ・ネガの関係にある。

静電印刷マスターの表面に形成された静電像は、その極性と反対極性の電荷をもつトナーで現像することによつてポジの可視像を与え、同極性の電荷をもつトナーで現像することによつてコントラストの低下はあるネガの可視像を与える。他方、支持体表面に形成された静電像は、その極性と反対極性のトナーで現像することによつてネガの可視像を与え、同極性の電荷をもつトナーで現像することによつてコントラストの低下はあるポジの可視像を与える。静電像の電荷と同極性の電荷をもつトナーで現像する場合には、トナーの電位の高さは現像を可視させしめるべく、設定される。帯電手段は、コロナ電極の他、前述した如く、

絶縁層23と絶縁層一銀像部界面との間に保持される。非銀像部の電荷密度は静電荷保持間隔が大きいために静電容量が小さく、従つて、小さい。他方、銀像部の電荷密度は、静電荷保持間隔が小さく静電容量が大きいために大である。この結果、絶縁層表面には、非銀像部において少量の静電荷が、銀像部において多量の静電荷が保持されたコントラストのある静電像が形成される。この静電像は、その静電荷の極性と反対極性のトナーで現像することによつて、ネガの可視像を与え、同極性のトナーで現像することによつてポジの可視像を与える。同極性のトナーで現像する場合には非銀像部にトナーが選択的に附着する可く、トナーの電位は設定される。第10図において、第8図の場合におけるように、帯電手段は他の手段を任意に採用されてよいことは云うまでもない。また、

他の帯電手段が必要に応じて任意に採用されてよいことは云うまでもない。

第9図は、その他の帯電手段の一例であり、コロナ電極17の代りに、帯電電極20が支持体面に附設された場合を示す。帯電電極は予め静電印刷マスターに一体構成として附設されていてもよく、あるいは別途附設されてもよい。また、ドラムであつてもよい。また、帯電電極は、帯電後、除去されてもよい。

第10図は、他の実施型であり、支持体2が導電性である静電印刷マスター上に絶縁層21が附設されている構成のものを用いたプロセスの一例を示すものであり、静電印刷マスターは、コロナ電極16によつて帯電される。この結果静電荷は、非銀像部9において、絶縁層22と、非銀像部一支持体界面との間に保持され、銀像部8において、

絶縁層は、予め静電印刷マスターに一体的に附設されていてもよいし、また、別途附設してもよい。特に、絶縁層は、保護層としての機能を併有するものであり、この点で有効な実施型である。第8図～第10図における実施型においても、現像された可視像（トナー画像）は転写材料に転写され、その後必要に応じてクリーニング処理された後、帯電—現像—転写の工程あるいは、現像—転写の工程が繰返えされる。

第8図～第10図の実施型のように、静電容量法を利用して静電像を形成する場合には、支持体層、銀像を含む層および絶縁層の各層の厚さは、静電像の静電コントラストが実用レベル以上になるように設定される。

なお、支持体のない静電印刷マスターの場合には、静電印刷プロセスに適用するに際し、静電印刷マ

スターを感光板上にセフトするか、帯電方法について、両面同時帯電（例えば、マスターの両面に相互に逆極性のコロナ放電を適用する）を採用してもよい。

以上、述べて来た様に、本発明による静電印刷マスターの主な特徴及びその構成は以上説明した通りであるが、さらにいくつかの点について他の優れた特長が指摘される。

例えば、銀像によつて形成されていることから、化学的にも、物理的にも極めて安定であり、静電印刷マスターの長期保存は格段に良好である。さらに耐光性、耐熱性等に対しても非常に優れている。また、静電印刷マスターは所謂通常の銀塩写真画像そのものであることから、静電印刷マスターから印刷すべき情報の確認をすることが容易であり、また、静電印刷マスター自体を記録情報と

略所において800分間乾燥した。

以上によつて作成された感光材料は半透明であつた。この感光材料の裏面を電子写真学会テストチャート（反射用）の表面と密着させ、感光材料の背面より300Wタングステンランプを用い、高さ300mmの位置より15秒間露光を行つた。更に上記露光済感光材料をローラー式加熱現像装置を用いて、1350分間の加熱によつて、可視画像を得た。この画像はオリジナルテストチャートに対し陰画であつた逆像であつた。これを静電印刷マスターとした。

次いで+7kVのコロナ放電を前記マスターに均一に与え、負に帯電したトナーをマグネツトブラシ現像法によつて与え、さらに転写紙側からコロナ帯電を与えながら転写すると転写紙上に可視トナー画像が得られた。これを1300の加熱と

して活用することもできる。

#### 実施例1

ベヘン酸25g、メチルエチルケトン120g、トルエン120gをアトライターを用い均一に攪拌分散した。これにポリビニルブチラール樹脂の20%エタノール溶液800gを加えた。さらに稀酸水銀120mgフタルイミド25gおよび臭化カルシウム200mgを混合し充分均一になるまで混合した。

上記分散液をコーティングロッド（φ16）を用いB8インディア紙（A判157mm）上に均一に塗布し、700で10分間乾燥した。

次に、2,6-ジ-tert-ブチル-4-クレゾール8g、フタラゾン0.2g、酢酸セルロースの10%アセトン溶液20g、アセトン20gよりなる混合液をコーティングロッド（φ8）で塗布

ーターを用いて転写トナー像を定着した。この像はオリジナルテストチャートに対し陽画であつた。この帯電と現像転写を繰り返して、転写回数が2000回以上でもマスター表面には何ら劣化は認められず、転写画像の画質も悪くなることはなく、繰り返し印刷用マスターとして優れていることが認められた。

また、銀画像は原画に対して忠実な再現性を示すので、それに対応した静電荷像が形成され、トナー画像もそれに対応した忠実な写真画像になっていることが認められた。

#### 実施例2

ベヘン酸	10g	ベヘン酸当量混合粉	25g
トルエン	120g		
アセトン	120g		

をボールミルにより90分間混合粉砕し均一なス

ラリーを作った。このスラリーにポリビニルブチラール樹脂のエタノール溶液（10重量%）100gを加え混合した。次に臭化カルシウム0.2g、フタラジノン2.5g、酢酸水銀0.12gを加えた。

上記分散液をコーティングロッド（商品名：（商標））を用い、インディア紙（芳賀洋紙店製、商品名：（商標））上に均一に塗布し、80℃で5分間乾燥した。

次いで上記ペーレン酸銀含有層上に、

2,6-ジクロロ-4-ベンゼンホルムアルデヒドエタノール 1.2g

γ-ヒドロキシブタリミド 0.4g

ポリビニルブチラール樹脂10%アセトン溶液 1.0g

エタノール 2.0g

よりなる混合液をコーティングロッド（商品名：（商標））を用いて塗布層所で80℃で4分間乾燥した。

以上の方法で作成された感光材料は半透明であつた。

（対照：非蒸着上質紙）

上記材料を用い、銀析出部と非析出部の各々について8±Vのコロナ放電によつて5秒間帯電し、暗減速1.0秒後の表面電位を測定したところ、前者において270V、後者において540Vであつた。

#### 実施例4

ペーレン酸銀2.0g、ステアリン酸銀1.0g、ノルエチルセトン12.0g、トルエン12.0gをボールミルによつて72時間混合粉砕後エタノール5.0g、ポリビニルブチラール2.0gエタノール溶液1.0gを混合した。導電処理済（巴川製紙所製、商品名：オリコーSM-1010）アーチ紙の導電処理面の反対面に上記分散液をコーティングロッド（商品名：（商標））で塗布し80℃で5分間乾燥した。

この感光材料を実施例1と同様の手法で密着反射鏡法により、露光現像を行い静電印刷用マスターとした。

本実施例においても実施例1と同様の良好な結果が得られ、耐腐性に優れたマスターであつた。

#### 実施例5

実施例1において、ペーレン酸銀の代わりにラウリン酸銀を用い同様の手法で感光組成分を作成した。支持体として、上質紙（商品名：キヤノンMP-1100用転写紙薄手）にアルミニウムを50～100Å真空蒸着したものを用いた。

本実施例による熱現像性感光材料を用い実施例1と同様に露光、熱現像を行つた。

本実施例に示した支持体を用いた場合には、オリジナルの非画像部に対応する部分で、露光線の多重反射が生じ光密度が1.4倍程度となつた。

次に、

2,2'-メチレン-ビス-6-tert-ブチル-p-クレゾール 1.5g

フタラジノン 0.5g

酢酸セルロース（10%アセトン溶液） 1.0g

アセトン 3.0g

をコーティングロッド（商品名：（商標））80℃で塗布し2分間乾燥した。

得られた感光材料を11802秒間の加熱前処理を施し、実施例1で述べた手法で露光現像を行つたところ黒色の画像が得られた。

これを静電印刷マスターとして帯電、トナー現像、転写の工程を施したところ鮮鋭な転写画像が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の静電印刷マスターを形成するための熱現像性感光材料の1態様を示す。

像部、9 ..... 非像部

特許出願人

キヤノン株式会社

代理人(0907)弁理士 丸 島 俊 一

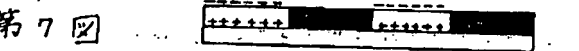
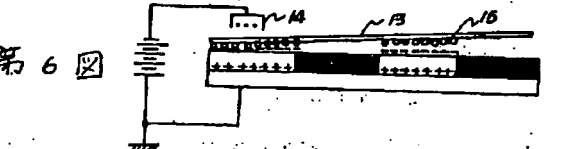
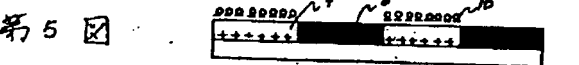
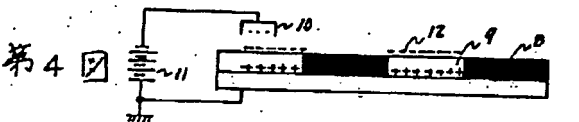
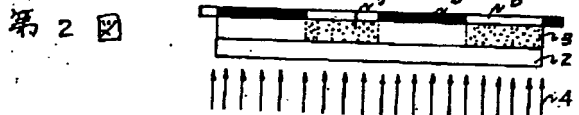
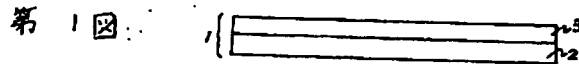
第2図および第3図は本発明による静電印刷マスターを形成するための工程の1段階であり、第2図は画像露光工程および第3図は熱現像工程を各々示す。

第4図〜第7図は本発明による静電印刷マスターを適用した静電印刷プロセスの1段階を示し、第4図は帯電ステップ、第5図は現像ステップ、第6図は転写ステップおよび第7図はクリーニングステップを各々示す。

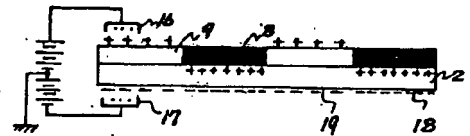
第8図、第9図および第10図は本発明による静電印刷マスターに静電像を形成する各々の1段階を示す。

図において、

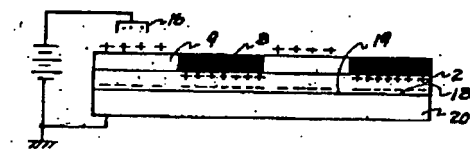
1 ..... 熱現像性感光材料、2 ..... 支持体、  
3 ..... 光導材  
4 ..... 感光層、5 ..... 原画、6 ..... 非像部  
7 ..... 像部、8 ..... 露像部、9 ..... 露像部



第8図



第9図



第10図

